

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 34 30 518.1
22 Anmeldetag: 18. 8. 84
43 Offenlegungstag: 27. 2. 86

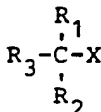
DE 3430518 A1

71 Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

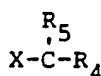
72 Erfinder:
Musch, Rüdiger, Dipl.-Chem. Dr., 5060 Bergisch Gladbach, DE; Nuyken, Oskar, Dipl.-Chem. Dr., 8000 München, DE; Pask, Stephen David, Dipl.-Chem. Dr., 4047 Dormagen, DE; Vischer, Axel, Dipl.-Chem. Dr., 8046 Garching, DE; Walter, Michael, Dipl.-Chem. Dr., 8000 München, DE

54 Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit reaktiven Endgruppen

Ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit Halogenendgruppen aus kationisch polymerisierbaren Monomeren, wobei man das Monomere in einem inerten Lösungsmittel bei +10°C bis -130°C mit Hilfe eines Katalysatorsystems aus einem Metallhalogenid und einem organischen Halogenid polymerisiert, verwendet als organische Halogenide Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei X ein Halogenatom ist,
R₁, R₂, R₃ C₅-C₁₀-Cycloalkyl, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkylrest oder

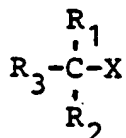


zweigtes C₁-C₂₀-Alkyl ist, und das organische Halogenid mindestens 5 C-Atome und maximal 50 C-Atome besitzt und in Konzentrationen von 10⁻¹ bis 10⁶ Mol pro Mol Monomer vorliegt, während das Metallhalogenid im 2-50fachen molaren Überschuß, bezogen auf das organische Halogenid, zugesetzt wird.

DE 3430518 A1

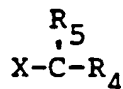
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit Halogenendgruppen aus kationisch polymerisierbaren Monomeren wobei man das Monomere in einem inerten Lösungsmittel bei +10°C bis -130°C mit Hilfe eines Katalysatorsystems aus einem Metallhalogenid und einem organischen Halogenid polymerisiert, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Halogenid der allgemeinen Formel



entspricht, wobei X ein Halogenatom ist,

R_1, R_2, R_3 C₅-C₁₀-Cycloalkyl, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkylrest oder



bedeuten, wobei

R_4 und R_5 C₅-C₁₀-Cycloalkyl oder geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl bedeuten,

und daß das organische Halogenid mindestens 5 C-Atome und maximal 50 C-Atome besitzt und in Konzentrationen von 10⁻¹ bis 10⁻⁶ Mol pro Mol Monomer vor-

liegt, während das Metallhalogenid im 2-500-fachen molaren Überschuß, bezogen auf das organische Halogenid, zugesetzt wird.

- 5 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Isobutylen als Monomer einsetzt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Friedel-Crafts Säure BCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , SbCl_5 oder FeCl_3 einsetzt.
- 10 4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man BCl_3 als Metallhalogenid einsetzt.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen von -15 bis -60°C arbeitet.

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

Jo/by-c

17. 08. 81

Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit reaktiven
Endgruppen

5 Die Anmeldung betrifft die Herstellung von makromolekularen Stoffen mit endständigen reaktiven Gruppen durch kationische Polymerisation von kationisch polymerisierbaren Monomeren in Gegenwart von Metallhalogeniden und bestimmten Halogenkohlenwasserstoffen.

10 Ein Reaktionssystem, das durch kationische Polymerisation Produkte mit zwei reaktiven Endgruppen, sogenannte Telechele, liefert, wird von J.P. Kennedy in J. Polym. Sci., Polymer Chem. Ed. 18, 1523 (1980) beschrieben. Solche Makromoleküle mit definierten Endgruppen sollten ausgezeichnete Präpolymere für die Herstellung von z.B. maßgeschneiderten Copolymeren mit bekannter, einstellbarer Blocklänge sein.

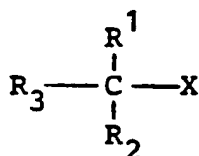
15 Voraussetzung dafür ist jedoch ein möglichst hoher Reinheitsgrad solcher Präpolymere, d.h. jede Polymerkette des Reaktionsproduktes sollte je nach Reaktionsbe-

dingungen die gleiche Zahl an reaktiven Endgruppen
(z.B. 1, 2 oder 3) tragen.

Bei der von Kennedy beschriebenen sogenannten "Inifer-
Methode" wird die Polymerisation von Isobuten in Gegen-
5 wart von Friedel-Crafts Säuren und aromatischen Halogen-
kohlenwasserstoffen als Initiatoren durchgeführt.
Wie J.P. Kennedy, S.Y. Huang und S. Feinberg in J.
Polymer Sci., Chem. Ed. 15, 2801-2820, 2869-92 zeigen,
waren die von ihnen getesteten gesättigten, alipha-
10 tischen halogenierten Kohlenwasserstoffe als Initiatoren
nicht geeignet. Bei der Verwendung aromatischer Halo-
genkohlenwasserstoffe findet jedoch zu Polymerisations-
beginn als unerwünschte Nebenreaktion eine teilweise
Friedel-Crafts Alkylierung des aromatischen Initiators
15 durch das Monomere statt, die den Wert der Methode
stark einschränkt, denn durch diese Nebenreaktion ent-
stehen Makromoleküle, die eine nichtreaktive Indanend-
gruppe tragen, so daß im Polymeren Produkte mit unter-
schiedlicher Funktionalität vorliegen. Dieser Effekt
20 tritt besonders stark bei höheren Polymerisationstem-
peraturen und höheren Konzentrationen von Initiatoren,
bezogen auf das Monomere auf.

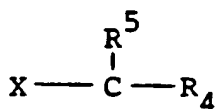
Es war daher überraschend festzustellen, daß sich bei
Verwendung bestimmter aliphatischer halogenierter
25 Kohlenwasserstoffe die kationische Polymerisation von
z.B. Isobuten in Gegenwart von Metallhalogeniden ent-
gegen der Auffassung von Kennedy abläuft, wobei ver-
ständlicherweise eine Indanbildung nicht auftritt.

Gegenstand der Erfindung ist daher in Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit Halogenendgruppen aus kationisch polymerisierbaren Monomeren, wobei man das Monomere in einem inerten Lösungsmittel bei +10 bis -130°C mit Hilfe eines Katalysatorsystems aus einem Metallhalogenid und einem organischen Halogenid polymerisiert, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Halogenid der allgemeinen Formel



entspricht, wobei X ein Halogenatom ist,

R_1, R_2, R_3 C₅-C₁₀-Cycloalkyl, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl oder



bedeuten, wobei

R_4 und R_5 C₅-C₁₀-Cycloalkyl oder geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl bedeuten,

und daß das organische Halogenid mindestens 5 C-Atome und maximal 50 C-Atome besitzt und in Konzentrationen von 10⁻¹ bis 10⁻⁶ Mol pro Mol Monomer vorliegt, während das Metallhalogenid im 2 bis 500-fachen molaren Überschuß, bezogen auf das organische Halogenid zugesetzt wird.

Als Monomere kommen kationisch polymerisierbare Monomere vom Typ 1-Buten, 2-Methylbuten, 4-Methyl-1-penten oder Vinylcyclohexan in Frage wie sie in der Monographie: "Cationic polymerization of olefins" von J.P. Kennedy,
5 J. Wiley u. Sons, New York in Tab. 1, Abschnitt 1a-d, 39-41 beschrieben worden sind, also auch Vinylether wie z.B. Isobutylvinylether. Bevorzugtes Monomer ist Isobuten.

10 Vorzugsweise arbeitet man bei 0 bis -60°C in niedrigsiedenden Lösungsmitteln. Als geeignete Lösungsmittel kommen z.B. gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Ethan, Propan, Butan oder Pentan sowie Chlorkohlenwasserstoffe wie Methylchlorid oder Methylenchlorid oder Mischungen davon in Betracht.

15 Als Katalysatoren werden Metallhalogenide vom Typ der Friedel-Crafts Säuren eingesetzt, wie BX_3 , SnX_4 , TiX_4 , SbX_5 oder FeX_3 wobei X Fluor, Chlor, Brom oder Jod sein kann. Bevorzugt werden die Metallchloride eingesetzt, wobei BCl_3 besonders wirksam ist.

20 Bevorzugte Initiatoren sind solche, die an den C-Atomen α -ständig zu den Halogenatomen keine Wasserstoffatome und an den β -ständigen C-Atomen keine oder wenigstens 2 Wasserstoffatome tragen.

25 Besonders bevorzugt sind 2,5-Dichlor-2,5-dimethylhexan, 9,14-Dichlor-9,14-di-n-heptyl-docosan, 2,5,8-Trichlor-2,5,8-trimethylnonan, 2-Chlor-2,3,3-trimethylbutan, 2-Chlor-2,4,4,6,6-pentamethylheptan.

Beispiele

A. Herstellung der aromatischen Halogenverbindungen
(Vergleich)

- 5 1. 2-Chloro-2-methyl-ethylbenzol (Cumylchlorid)
Diese Verbindung wurde nach der Vorschrift von
Y. Okamoto und H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 79,
1903 (1957) hergestellt
- 10 2. p-Di-(α , α -dimethyl-chloromethyl)benzol (Dicumyl-
chlorid)
Die Herstellung erfolgte nach der Vorschrift von
J.P. Kennedy und R.A. Smith, J. Polymer Sci., Polym.
Chem. Ed. 18, 1523-37 (1980).

B. Herstellung der aliphatischen Halogenverbindungen

- 15 1. 2-Chloro-2-methyl-propan
Kaufprodukt, das vor dem Einsatz mit 5 %iger
wäßriger K_2CO_3 -Lösung gewaschen, danach mit
Wasser, über CaH_2 getrocknet und durch Destilla-
tion gereinigt wurde.
- 20 2. 2-Chloro-2,4,4-trimethyl-pentan
15 ml 2,4,4-Trimethyl-penten-1 wurden in 150 ml
 CH_2Cl_2 gelöst auf $-30^\circ C$ abgekühlt und mit einer
Mischung von 10,3 ml Thionylchlorid und 5,4 ml
 H_2O tropfenweise versetzt. Danach erwärmte man die

Mischung auf 0°C und wusch sie nach 2,5 Stunden mit kalter 1 % wäßriger K₂CO₃-Lösung, danach mit eiskaltem Wasser. Das Produkt wurde über MgSO₄ getrocknet und destilliert. Ausbeute 85 %;
 5 $n_D^{20} = 1,4308$; Sdp_{10 mm} 38°C.

3. 2,5-Dichlor-2,5-dimethylhexan
 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien wurde entsprechend Verbindung B2 mit Thionylchlorid umgesetzt.
 Ausbeute: 81 %; Schmp. 64°C.

10 C. Durchführung der Polymerisationen

Die Polymerisation wurde in einer Hochvakuumapparatur aus Glas durchgeführt, indem man Isobuten und den Coinitiator in Methylenchlorid löste, die Mischung auf die gewünschte Temperatur abkühlte und BCl₃ zu-
 15 gab. Die Durchführung der Polymerisation und die Aufarbeitung der Produkte erfolgte wie in Makromol. Chem. 184, 553-562 (1983) beschrieben.

Beispiele 1-5

Experimentelle Bedingungen

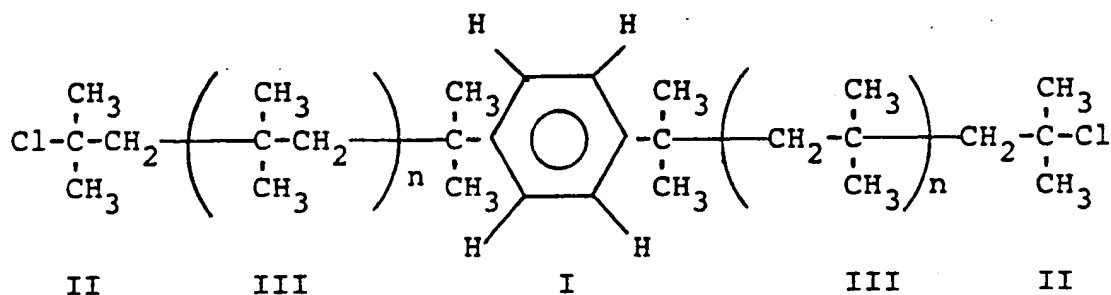
20	Initiator	$1,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l
	Isobuten	0,07 mol/l
	Lösungsmittel	CH ₂ Cl ₂
	Reaktionstemperatur	-80°C
	Reaktionszeit	30 Minuten.
25	BCl ₃	0,2 mol/l

Beispiel	Initiator	Monomerumsatz (%)	\overline{DPn}	Funktionalität	
			\overline{DPth}	theoretisch	gefunden
1 ¹⁾	A 1	78	- ²⁾	1	0,65
2 ¹⁾	A 2	90	1	2	1,9
3 ¹⁾	B 1	17	9,5 ³⁾	1	-
4	B 2	95	1	1	1
5	B 3	94	1	2	2

- 1) Vergleichsbeispiel
- 2) multimodale Verteilung (GPC), daher Wert nicht bestimmbar
- 5 3) extrem hohes Molekulargewicht (~ 20.000), daher Funktionalität nicht bestimmbar.

Die Bestimmung des mittleren Polymerisationsgrades \overline{DPn} erfolgte mit Hilfe der GPC. Es wurde ein Du Pont 830 HPLC Gerät verwendet mit der Säulenanzordnung 10μ , 500 \AA , 10^4 \AA und 10^6 \AA sowie THF als Laufmittel. Als Eichsubstanzen wurden Polyisopren-Standards eingesetzt. Bei einer störungsfreien Polymerisation soll der so ermittelte Polymerisationsgrad \overline{DPn} dem theoretischen Wert \overline{DPth} entsprechen und die Beziehung $\overline{DPn}/\overline{DPth} = 1$ sein.

- 15 Die Funktionalität der Telechele wurde durch 1H -NMR-Messungen ermittelt, indem man die Intensitäten der Resonanzsignale aromatischer Protonen (I) mit den endständigen aliphatischen Protonen (II) verglich. Sie sollen



bei einer Funktionalität von 1 im Verhältnis I:II = 2:3 und bei einer Funktionalität von 2 im Verhältnis I:II = 1:3 vorliegen (Beispiel 1 und 2).

- 5 Die Funktionalität der durch aliphatische Initiatoren gestarteten Telechele wurde aus dem Intensitätsverhältnis endständiger Methylprotonen II, Methylenprotonen III und einer Chloranalyse des Polymeren ermittelt.

- Wie man den Beispielen entnehmen kann, erhält man durch
- 10 Einsatz der aromatischen Initiatoren (Beispiele 1 und 2) Polymere, deren Funktionalität niedriger ist als erwartet. Das Gleiche gilt auch für den niedermolekularen aliphatischen Initiator (Beispiel 3). Darüber hinaus zeigen die nach Beispielen 1 bis 3 hergestellten Polymeren bei der
- 15 gelchromatographischen Trennung eine breite Molekulargewichtsverteilung.

Dagegen entsprechen die durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen hergestellten Polymere dem erwarteten Polymerisationsgrad und der erwarteten Funktionalität.

Beispiel 6-10

Man polymerisierte unter den gleichen Bedingungen wie bei Beispielen 1-5, jedoch bei -20°C .

Beispiel	Initiator	Monomerumsatz (%)	$\overline{\text{DPn}}$	Funktionalität	
			$\overline{\text{DPth}}$	theoretisch	gefunden
6 ¹⁾	A 1	57	- ²⁾	1	0,53
7 ¹⁾	A 2	92	- ²⁾	2	1,75
8 ¹⁾	B 1	11	12,3 ³⁾	1	-
9	B 2	94	1,0	1	1
10	B 3	96	2,0	2	2

- 5 1) Vergleichsbeispiel
 2) multimodale Verteilung
 3) extrem hohes Molekulargewicht (~ 25.000)

Wie die Beispiele zeigen, wird die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Initiatoren (Beispiele 9, 10) gerade bei höheren Polymerisationstemperaturen sichtbar. Während bei Einsatz der üblichen aromatischen Initiatoren die Funktionalität der Produkte auf Grund von Nebenreaktionen zurückgeht (Beispiele 6-8), bleibt sie bei Einsatz der aliphatischen Initiatoren (Beispiele 9, 10) erhalten.